

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01B 31/02

B01J 23/74 B01J 27/043

B01J 27/22 B01J 37/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01115547.7

[43] 公开日 2002 年 4 月 24 日

[11] 公开号 CN 1345694A

[22] 申请日 2001.4.27 [21] 申请号 01115547.7

[30] 优先权

[32] 2000.9.22 [33] KR [31] 55829/2000

[71] 申请人 株式会社日进纳米技术

地址 韩国汉城

共同申请人 浦项工科大学校

[72] 发明人 洪恩和 李建弘 柳昌模

韩宗勋 柳在银

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

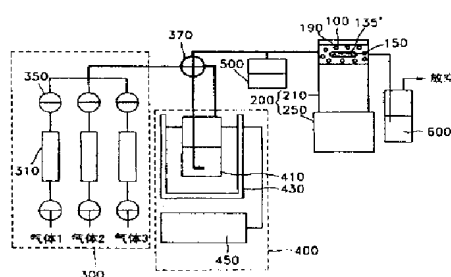
代理人 过晓东

权利要求书 3 页 说明书 10 页 附图页数 9 页

[54] 发明名称 合成碳纳米管的方法及其所用的设备

[57] 摘要

本发明涉及一种合成碳纳米管的方法及其所使用的设备。本发明的方法包括如下步骤:将催化剂引入到反应器中,在催化剂上通入含有碳源气体的反应气体,选择性地局部加热反应器中的催化剂以及从加热的催化剂上生长碳纳米管。本发明方法的优点之一是负载催化剂的基体或基板的材料不受耐热材料的限制。



权 利 要 求 书

1、一种合成碳纳米管的方法，包括如下步骤：

将催化剂引入到反应器中；

在催化剂上通入含有碳源气体的反应气体；

选择性地局部加热反应器中的催化剂；以及

从加热的催化剂上生长碳纳米管。

2、如权利要求 1 所述的方法，其中，所述的催化剂由下列物质形成：过渡金属如铁、镍或钴；过渡金属的金属硫化物、金属碳化物、金属氧化物或其金属盐；或含有过渡金属的有机化合物。

3、如权利要求 1 所述的方法，其中，所述的催化剂用浸渍法、早期润湿法或离子交换法负载到载体上，并以粉末形式供入到反应器中。

4、如权利要求 1 所述的方法，其中，所述的、要供入到反应器中的催化剂用沉积法、涂抹法和喷涂法负载到基板上。

5、如权利要求 1 所述的方法，其中，将金属母体负载于基板或基体上，并通过还原、煅烧、硫化或碳化使其转化为金属相，并将所得的金属催化剂供入到反应器中作为所述的催化剂。

6、如权利要求 1 所述的方法，其中，使用用硫化氢硫化金属母体所得到的金属硫化物作为所述的催化剂。

7、如权利要求 1 所述的方法，其中，所述的催化剂以气态的、催

化剂母体的形式供入到反应器中。

8、如权利要求 7 所述的方法，其中，所述的催化剂母体为二茂铁或五羰铁。

9、如权利要求 1 所述的方法，其中，所述的碳源气体含有选自下列组中的一种：乙炔、甲烷、丙烷和苯。

10、如权利要求 1 所述的方法，其中，所述的反应气体还含有氢气或惰性气体。

11、如权利要求 1 所述的方法，其中，所述的反应气体还含有硫化氢气体。

12、如权利要求 1 所述的方法，其中，所述的催化剂的局部加热通过微波照射加热来实现。

13、如权利要求 1 所述的方法，其中，所述的催化剂的局部加热通过电磁感应加热来实现。

14、如权利要求 1 所述的方法，其中，所述的催化剂的局部加热通过激光加热来实现。

15、如权利要求 1 所述的方法，其中，所述的催化剂的局部加热通过射频加热来实现。

16、一种合成碳纳米管的设备，包括：

01.04.27

接受催化剂的反应器；

为反应器提供碳源气体的反应气体供应源； 以及

对反应器所接受的催化剂进行选择性加热的局部加热器。

说明书

合成碳纳米管的方法及其所用的设备

本发明涉及合成碳纳米管，具体地讲，本发明涉及通过局部加热合成碳纳米管的方法，以及合成该碳纳米管所用的设备。

已经知道，从微观上看，碳纳米管是这样构成的：一个单个的碳原子与三个相邻的碳原子结合，这种结合使碳原子之间形成六方形环；由蜂窝状的、重复的六方形环构成的平面展开，则形成圆柱体形状。碳纳米管的特点是其直径通常为几个埃到几十个纳米，其长度通常是其直径的几十到几千倍。已知这样的碳纳米管既有金属性质，也有半导体性质，因而具有优良的物理性质和电学性质。所以，碳纳米管因其导电性和/或半导电性而被广泛用于各种领域。

通常，碳纳米管是由这样一类方法合成的，如电弧放电法、激光蒸发法、热化学气相淀积法（CVD）、催化合成法或等离子体合成法。这些方法在摄氏几百到几千度的高温下进行，或者在真空下释放高温条件。

而且，在这些常规方法中，要将整个反应器加热，以满足合成碳纳米管的反应温度。此处，供入反应器的所有的物质如反应气体和催化剂均被加热。因而，当催化剂负载于载体或基板(substrate)上时，其载体或基板应当由能够耐受前述高温的耐热材料形成。换言之，选择负载催化剂的载体或基板是相当严格的。

为了解决上述问题，本发明的首要任务是提供一种合成碳纳米管的方法，该方法通过局部加热催化剂，可以使负载催化剂的载体或基板不加热到高温。

本发明的另一任务是提供一种用于进行上述方法的、合成碳纳米管用的设备。

因而，为了实现本发明的第一任务，就要提供一种合成碳纳米管的方法。在该方法中，将催化剂引入反应器中；在催化剂上供给含有碳源气体的反应气体；将反应器中的催化剂进行局部地选择性加热；碳纳米管从加热的催化剂上开始成长。

催化剂的局部加热可以通过以下方式实现：微波照射、电磁感应加热、激光加热或者射频加热。

要实现本发明的第二任务，就要提供一种合成碳纳米管的设备。该设备包括一个接受催化剂的反应器、为反应器提供含碳源气体的反应气体供应源以及对反应器内催化剂进行选择加热的局部加热器。

上述设备还可包括将催化剂以气相形式供入反应器的催化剂气体供应源。

局部加热器可以包括产生微波的微波发生器和连接到反应器上的微波波导管，该微波波导管将微波导向反应器；局部加热器可以包括安装在反应器周围的高频线圈和为此高频线圈供应高频电流的电源；局部加热器可以包括接近反应器安装的射频发生器；局部加热器可以包括接近反应器安装的激光束发生器和将激光束发生器产生的激光束进行聚焦的透镜。

根据本发明，碳纳米管可以在低温条件下合成，也即，在整个反应器保持低温而对局部进行加热的条件下合成。因而，在其上面负载催化剂的载体或基板可以由聚合材料或玻璃制成。

下面，结合附图，用优选的实施方案进行详细地描述，从而使本发明的上述特点和优点更加清楚。其中，

图 1 是按本发明一实施方案合成碳纳米管方法的流程图；

图 2 和图 3 是按本发明实施方案对催化剂进行局部加热的截面示意图；

图 4 和图 5 是按本发明实施方案碳纳米管成长的截面示意图；

图 6 是在本发明实施方案中所采用的、配有微波发生器的合成碳纳米管的设备示意图；

图 7—图 12 是按本发明实施方案所合成的碳纳米管的扫描电镜（SEM）图片；

图 13 是在本发明实施方案中所采用的、进行感应加热的、合成碳纳米管的设备示意图；

图 14 是在本发明实施方案中所采用的、进行激光加热的、合成碳纳米管的设备示意图；

图 15 是在本发明实施方案中所采用的、进行射频加热的、合成碳纳米管的设备示意图。

下面，结合附图对本发明的实施方案进行详细地描述。但本发明不局限于下面的实施方案，在本发明的精神和范围内可以有多种变换方案。此处提供的本发明的实施方案，只是针对本领域的技术人员对本发明进行更完整地解释。在附图中，为清楚起见，将各部件（或部分）的形状进行了夸张描述；相同的附图标记代表相同的部件。

参阅图 1，可以按本发明的实施方案合成碳纳米管，所采用的碳纳米管合成设备如图 6 所示。建议使用图 6 的碳纳米管合成设备，作为实现本发明实施方案所提出的局部加热这一概念的手段。

参阅图 2、3 和 6，图 6 的碳纳米管合成设备包括反应器 100，反应器 100 中可以放置舟形皿 150 或负载催化剂 135 的基板 131，而舟形皿 150 中则载有催化剂粉末 135'。例如，催化剂粉末 135'可以通过将图 2 所示的、由过渡金属构成的催化剂 135 负载于载体 130 上而制得。反应

器 100 可以是一石英管。

反应器 100 配有局部加热器 200，该局部加热器 200 提供微波以局部加热催化剂粉末 135'、实质上是催化剂 135。局部加热器 200 包括产生微波的微波发生器 250 以及将微波导向反应器 100 的微波波导管 210。

另外，将反应气体供应源 300 和放空器(discharger)600 安装到反应器 100，反应气体供应源 300 为合成碳纳米管提供反应气体，放空器 600 则在反应后使气体放空。反应气体供应源 300 包括高压气体储罐、质量流动控制器 (MFCs) 和开关 350，其中高压气体储罐可以提供碳源气体如烃或硫化氢 (H_2S)，或者提供可以与碳源气体一起提供的氢气或惰性气体，开关 350 安装在高压气体储罐和反应器 100 之间的管路上，以控制气体流率。可以装配多套的高压气体储罐、MFC 310 和开关 350。

催化剂可以以这样的形式提供，即把过渡金属或过渡金属的母体负载于载体 130 或基板 131 上，如图 2 和图 3 所示，但如果需要也可以以气态的形式提供。当使用金属如铁、镍或钴的母体作为气态催化剂时，例如二茂铁 ($FeC_{10}H_{10}$) 或五羰铁 ($Fe(CO)_5$)，这样的母体大多以液态或固态形式存在，为供入反应器 100 中，需要将之气化。

为了满足这一需求，可在反应器 100 上另外安装催化气体供应源 400。催化气体供应源 400 包括气化液态或固态催化剂或催化剂母体的饱和器 410、调节饱和器 410 的水浴 430 和控制水浴 430 中水的温度并循环水的循环器 450。饱和器 410 所产生的气态催化剂经导管送入反应器 100 中，在反应器 100 中起催化剂的作用。

此处，在连接反应气体供应源 300 的导管和连接催化气体供应源 400 的导管的交叉处装有一个四通 370，以分别导入气体。当提供气态催化剂时，可以安装温度控制器 500，以使催化剂处于气态。温度控制器 500 包括滑线电阻调压器(slidax)和温度读数装置。温度控制器 500 用热电偶

等测量反应器 100 的内部温度，读出测量的结果，并保持内部温度，使得催化剂以气态形式注入反应器 100 中。

参照附图 1 的流程，来说明采用上述碳纳米管合成设备合成碳纳米管的方法。在步骤 1100 中，将图 2 或图 3 的催化剂 135 引入到反应器 100 中，如图 6 所示。此处，催化剂的制备方法为：将过渡金属或过渡金属的母体负载到图 2 所示的粉末型载体 130 上，或图 3 所示的基板 131 上。催化剂 135 负载到粉末型载体 130 上所制得的催化剂粉末 135' 可以放到舟形皿 150 等上面，引入到反应器 100 中。或者，当催化剂 135 负载到基板 131 上时，可以将基板 131 引入到反应器 100 中。

对于催化剂 135 而言，可以使用过渡金属如铁、镍或钴，或者使用含过渡金属的化合物，例如，金属硫化物如硫化钴、硫化铁或硫化镍；含过渡金属的金属碳化物；金属氧化物；金属硝酸盐或金属硫酸盐。另外，前述的含过渡金属的有机化合物如环烷酸钴(cobalt naphtenate)也可用作催化剂 135。

采用浸渍法、早期润湿法或离子交换法，将含铁、镍或钴的过渡金属母体负载到图 2 的载体 130 上，可以制得催化剂 135。这样制得的催化剂干燥后，可以以催化剂粉末 135' 的形式使用；或者进行还原和煅烧，或者进行硫化和碳化，使催化剂 135 具有其它许多特性而加以利用。

载体 130 或基板 131 可以由不被微波加热的二氧化硅 (SiO_2) 或氧化铝 (Al_2O_3) 等材料制成；或者，可以使用能被微波加热的碳等制成的粉末型载体 130。负载于载体 130 上的催化剂 135 可以放到图 6 所示的舟形皿 150 上，以粉末态引入到反应器 100 中；或者，采用沉积 (deposition)、喷涂 (spraying) 或涂抹 (painting)，将催化剂 135 负载于基板 131 上。负载之后，催化剂 135 可以在只经过干燥后就加以使用，或者在经过还原和煅烧或经过硫化和碳化后，再加以使用。

在下面的实施例中，将描述把催化剂 135 负载于载体 130 上的方法。

实施例 1

将铁的母体如 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于蒸馏水中，使碳载体 130 中浸渍上 5wt% 的 Fe。所得物质在约 110°C 下干燥约 24 小时，然后在氢气气氛中、约 500°C 下还原 3 小时，得到催化剂粉末 135' $\text{Fe}(5\text{wt\%})/\text{C}$ ，如图 2 所示。很明显，可以采用许多其它的方法将催化剂 135 负载于载体 130 上或基板 131 上。

负载于载体 130 上或基板 131 上的催化剂 135 被放置到舟形皿 150 上，引入到反应器 100 中；然后反应器中充满耐热材料如石英棉 190，以阻止热量从内部向外部传递。之后，在图 1 中的步骤 1200 中，将反应气体供入反应器 100 中。反应气体优选含有碳源气体。

在步骤 1300 中，用微波照射装有催化剂 135 或催化剂粉末 135' 的反应器 100，使催化剂 135 局部加热。由于催化剂 135 是由可被微波介电加热(dielectrically heated)的材料制成，因而催化剂 135 被所施加的微波加热，如图 2 或图 3 所示。微波可以用 2.45 GHz 和 800 W 的功率产生。

这样的加热可以选择性地局限在催化剂 135 上，使得反应器 100 内的反应气体、载体 130、基板 131 或舟形皿 150 不被加热。因而，载体 130、舟形皿 150 或基板 131 可以由玻璃或聚合物材料如塑料制成。

如图 3 和图 4 所示，通过将含有碳源气体的反应气体输送到局部加热的催化剂 135 上，使之发生反应，如图 1 中的步骤 1300，可以在催化剂 135 上形成碳纳米管 170。此处，烃类气体如甲烷气、乙炔气、丙烷气或苯可以作为碳源气体。或者，可以使用烃类气体与氢气混合的反应气体。另外，可以使用惰性气体作为载气。

利用上述的催化剂粉末 135' $\text{Fe}(5\text{wt\%})/\text{C}$ ，合成碳纳米管，其结果清

楚地显示在图 7 的扫描电镜(SEM)图片中。

如上所述, 使用催化剂粉末 135' Fe(5wt%)/C 时, 催化剂 135 和载体 130 均可被加热。然而, 当催化剂 135 负载于由不被微波所加热的材料如氧化硅(SiO_2)或玻璃所制成的载体 130 上或基板 131 上时, 只有催化剂 135 被加热, 而载体 130 或基板 131 不被加热。在这种情况下, 可以注入硫化氢(H_2S)气, 与烃类气体一起作为反应气体, 以培养碳纳米管。

实施例 2

将钴的母体如 $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于蒸馏水中, 使 SiO_2 载体 130 中浸渍上 10wt%的 Co。所得物质在约 110°C 下干燥约 24 小时, 然后在氢气流中以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率升温至约 500°C , 并还原 3 小时, 得到催化剂粉末 135' Co(10wt%)/ SiO_2 。这样制得的催化剂粉末 135'被放置到舟形皿 150 上, 引入到反应器 100 中。然后, 乙炔(C_2H_2)气和硫化氢(H_2S)气分别以 10 毫升/分钟和 3 毫升/分钟的流率流入反应器 100 中, 以吹扫反应器 100。然后, 用微波照射 30 分钟。 SiO_2 载体 130 不被微波所加热, 但 Co 被微波所加热, 从而生成碳纳米管。图 8 显示的是所生成的碳纳米管的 SEM 图片。

可以不使用过渡金属如铁、钴或镍作催化剂, 而采用含有过渡金属的化合物作催化剂, 并用微波进行局部加热, 合成碳纳米管。载体 130 可以由不被微波所加热的 SiO_2 制成, 并用过渡金属的硫化物生成碳纳米管。

实施例 3

如上所述, 将钴的母体如 $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于蒸馏水中, 使 SiO_2 载体 130 中浸渍上 10wt%的 Co。所得物质在约 110°C 下干燥约 24 小时。

在氢气流中使干燥的催化剂以 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速率升温，然后在约 500°C 下还原 3 小时，得到催化剂 $\text{Co}(10\text{wt}\%)/\text{SiO}_2$ 。然后，在 $\text{H}_2\text{S}(10\%)/\text{H}_2$ 的气流中，使催化剂 $\text{Co}(10\text{wt}\%)/\text{SiO}_2$ 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速率升温， $\text{Co}(10\text{wt}\%)/\text{SiO}_2$ 在 400°C 下硫化 2 小时，得到催化剂 $\text{Co}(10\text{wt}\%)\text{S}_x/\text{SiO}_2$ 。这样制得的催化剂被放置到舟形皿 150 上，引入到反应器 100 中。然后，只让乙炔(C_2H_2)气以 10 毫升/分钟的流率流入反应器 100 中 5 分钟，以进行反应。图 9 显示的是反应所生成的碳纳米管的 SEM 图片。

同时，在使用塑料制备载体 130 时，可以采用微波加热的方式来合成碳纳米管。

实施例 4

将钴黑（基本上为氧化钴）与高氟化离子交换树脂(Nafion)溶液混合。在特氟隆(teflon)制成的基板的表面上涂以上述的混合物，在 110°C 下干燥一天。在基板表面上以 30 毫升/分钟的流率流过 10 体积%的 H_2S 和 H_2 混合气，在 300°C 下硫化干燥的基板表面 10 小时，得到硫化钴催化剂。将这样制得的在塑料基板上的催化剂插入反应器中。反应器中通入 C_2H_2 和 H_2 ，其流率为 10 毫升/分钟:40 毫升/分钟，以吹扫反应器。用微波照射基板 30 秒钟，以便催化剂催化反应。图 10 显示的是反应所生成的碳纳米管的 SEM 图片。

而且，当采用玻璃基板而不是塑料基板作载体时，也可以合成碳纳米管。

实施例 5

在玻璃基板上涂以环烷酸钴(cobalt naphtenate)，干燥，使环烷酸钴负载于玻璃基板上，以作为催化剂。将负载了环烷酸钴的玻璃基板即催化剂插入到反应器中。反应器中通入 C_2H_2 和 H_2S ，其流率为 10 毫升/分

钟:3 毫升/分钟,以吹扫反应器。然后用微波照射玻璃基板 9 分钟。此时,玻璃基板基本上不被加热,只有催化剂被选择性地局部加热。图 11 显示的是合成的碳纳米管的 SEM 图片。或者, C_2H_2 和 H_2S 被 H_2 稀释,并通入反应器中,其流率为 10 毫升/分钟:3 毫升/分钟:117 毫升/分钟,而微波照射玻璃基板的时间为 5 分钟,以激发催化剂催化 C_2H_2 、 H_2S 和 H_2 气体的反应,合成碳纳米管。图 12 显示的是这样合成的碳纳米管的 SEM 图片。

同时,在按照本发明的实施方案合成碳纳米管的方法中,供入反应器 100 的催化剂可以是气态,而不是粉末状态。例如,当催化剂母体为含金属原子的化合物时,如二茂铁或五羰铁时,可以采用如图 6 中的饱和器 410 之类的设备使之气化,然后通入反应器 100 中。

在这种情况下,供入反应器 100 中的催化剂母体或催化剂用局部加热的方法进行加热,如微波加热法。催化剂可以飘浮于反应器 100 中。供入反应器 100 中的烃或其同类的物质发生反应,在飘浮的催化剂上长出碳纳米管。按上述方法供入气态的催化剂,可以在气相中合成碳纳米管。从而实现碳纳米管的大量生产。

图 13 是在本发明实施方案中采用电磁感应加热法时,所适用的合成碳纳米管的设备的示意图。图 6 所示的碳纳米管合成设备,乃是采用本发明实施方案中所提出的微波照射法来实现局部加热。局部加热也可以通过电磁感应加热法来实现。例如,如图 13 所示,它所示出的碳纳米管合成设备包括局部加热器 200',其设置为在反应器 100 的周围安装一高频线圈 215,高频线圈 215 连接到高频电源 255 上。施加到高频线圈 215 上的高频电流在高频线圈 215 的周围形成电磁场。由于电磁场的变化,引入到反应器 100 中的催化剂 135 可以被选择性地加热。

图 14 是在本发明实施方案中采用激光加热法时,所适用的合成碳

纳米管的设备的示意图。局部加热可以通过图 14 所示的激光加热法来实现。例如，在反应器 100 的附近配备一激光束发生器 710。由激光束发生器 710 所产生的激光束 750，通过透镜夹 727 上的透镜 725 进行聚焦，以实现本发明实施方案中所提出的局部加热。在这种情况下，通过控制激光束 750 的聚焦，可以将引入到反应器 100 中的催化剂 135 或催化剂粉末 135' 进行选择性地加热。

图 15 是在本发明实施方案中采用射频加热法时，所适用的合成碳纳米管的设备的示意图。局部加热可以通过图 15 所示的射频加热法来实现。例如，在反应器 100 的附近配备一射频(RF)发生器 800。由射频束发生器 800 所产生的射频，可以实现本发明实施方案中的局部加热。通过使用射频，气态的催化剂 135 或催化剂粉末 135' 可以被选择性地加热。

上述的本发明改进了在高温下对整个反应器进行加热的、传统的合成碳纳米管的方法。根据本发明，即使整个反应器维持在较低温度下，仍然可以合成碳纳米管。即使当整个反应器的温度处于较低的情况下，通过局部加热的方法来选择性地加热催化剂，仍然可以达到合成碳纳米管所需的温度。因而，可以采用由玻璃或聚合物材料如塑料制成的基板或载体，而它们在高温下是无法使用的。

尽管本发明是用具体的实施方案予以说明的，很明显，本领域的普通技术人员在不偏离本发明的精神和范围的前体下，可以对所述的实施方案进行改进。

说明书附图

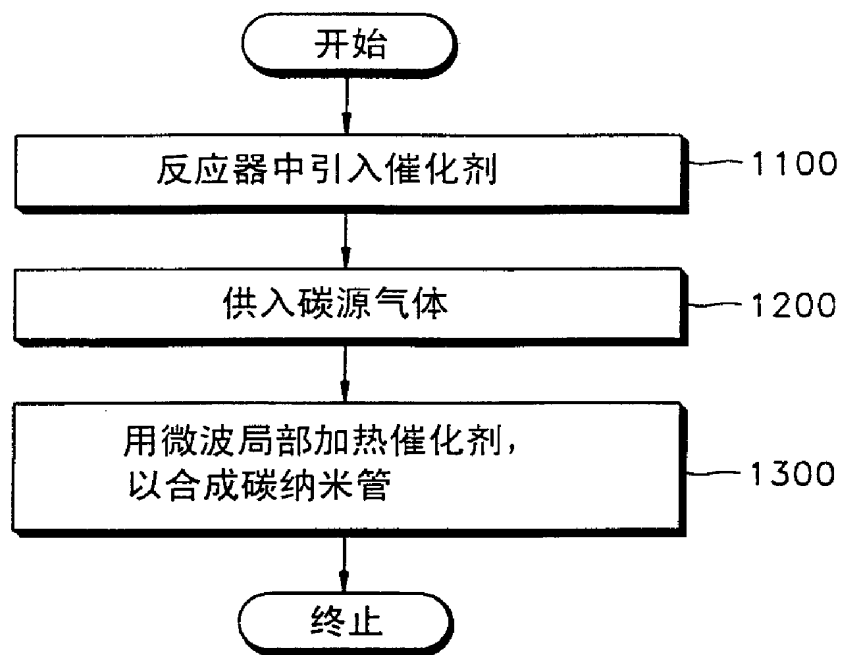


图1

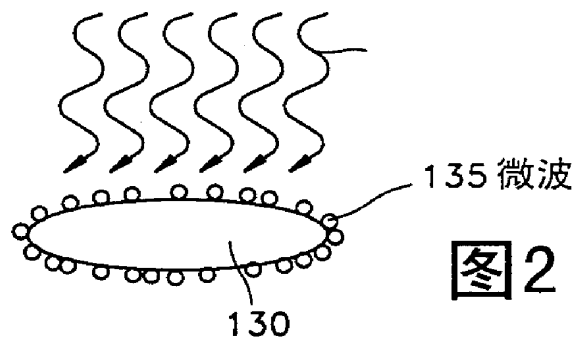


图2

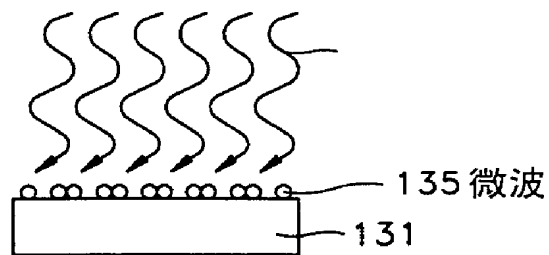


图3

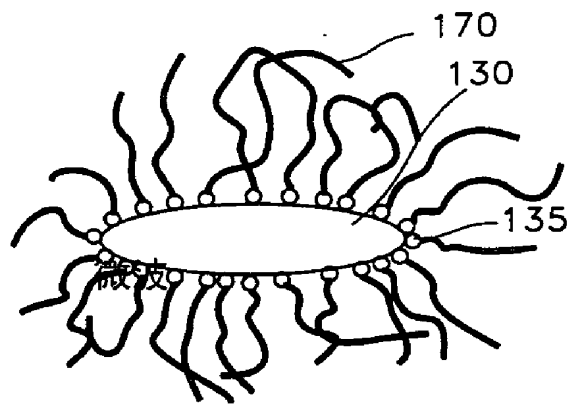


图4

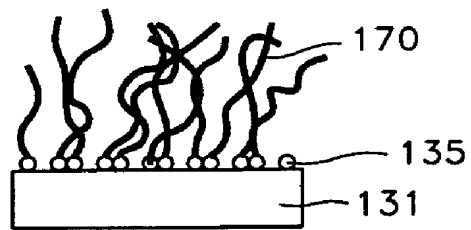


图5

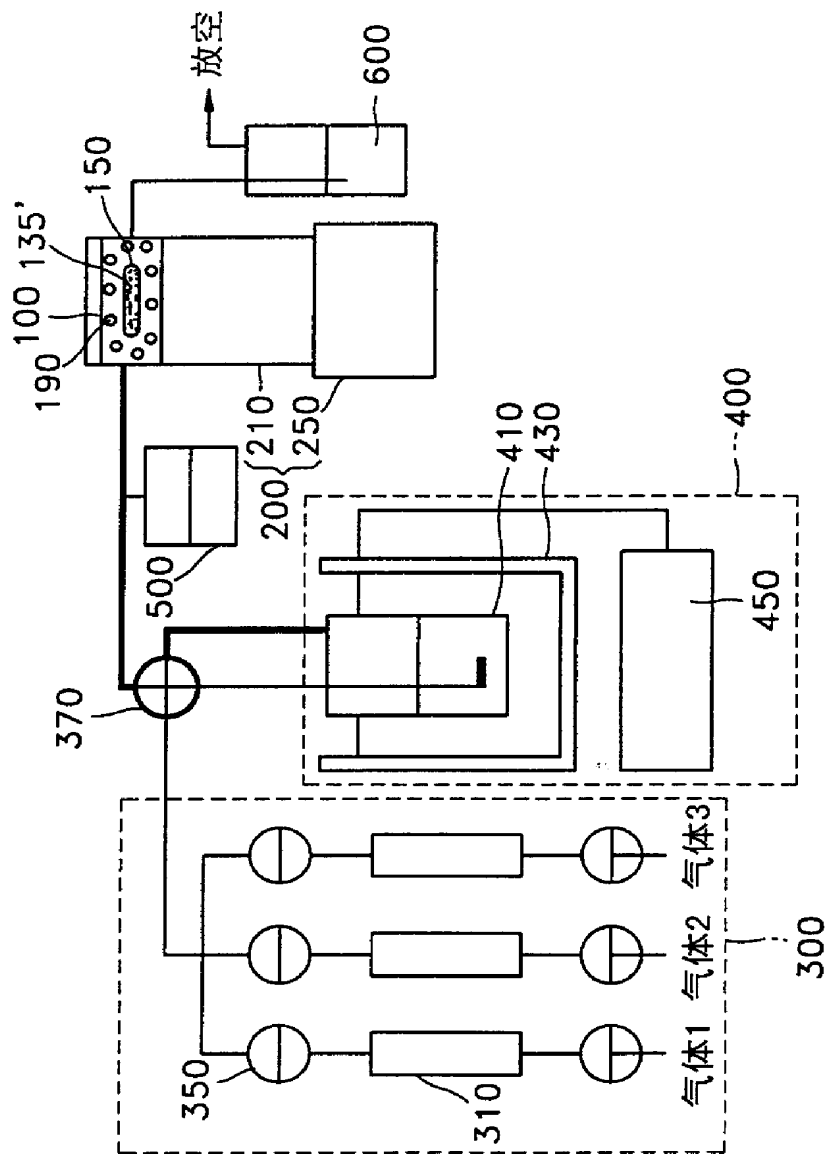


图6

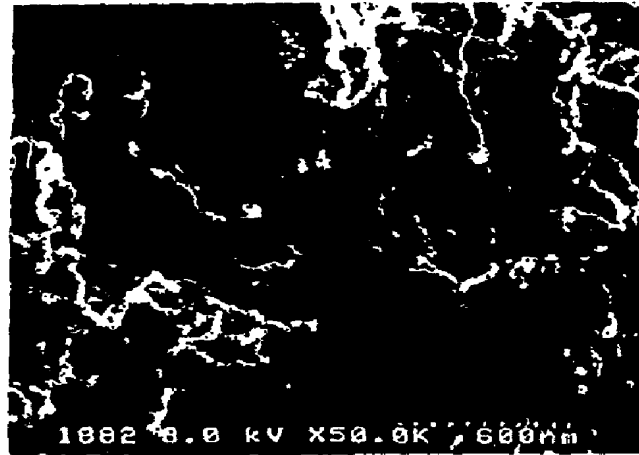


图7

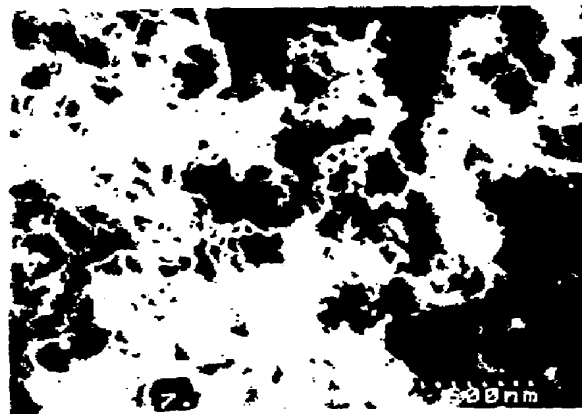


图8



图9



图10

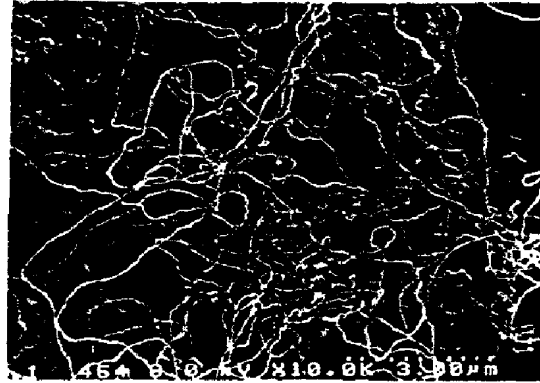


图11

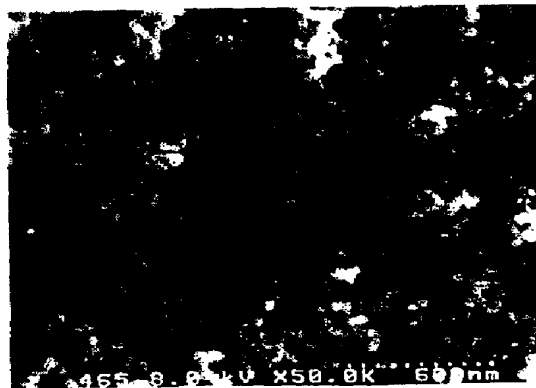


图12

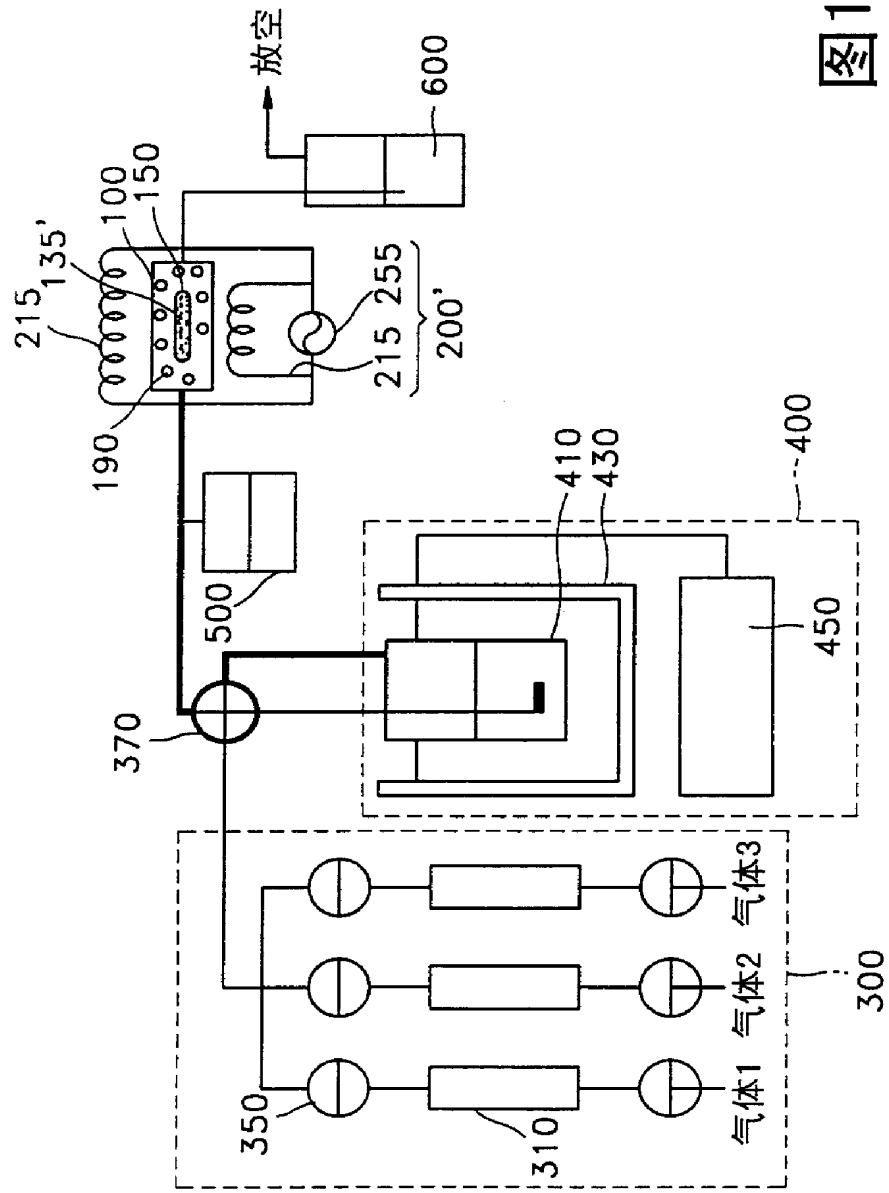


图13

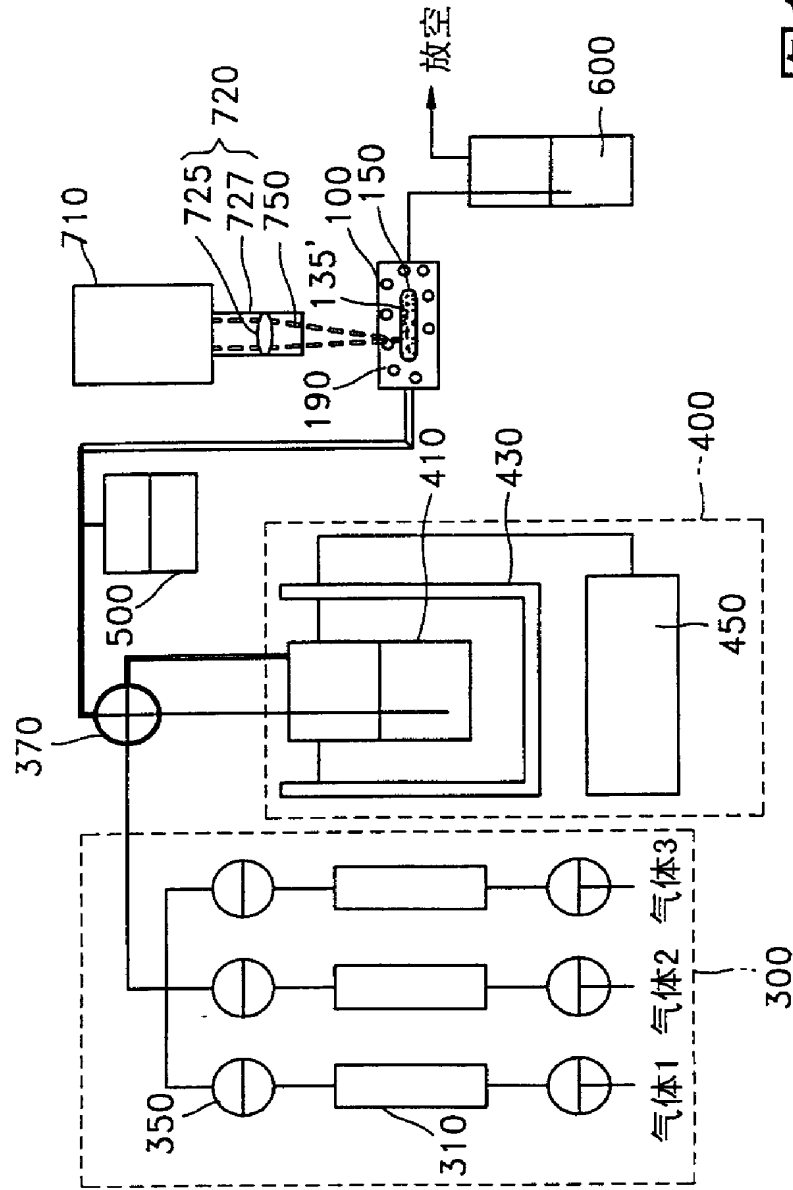


图14

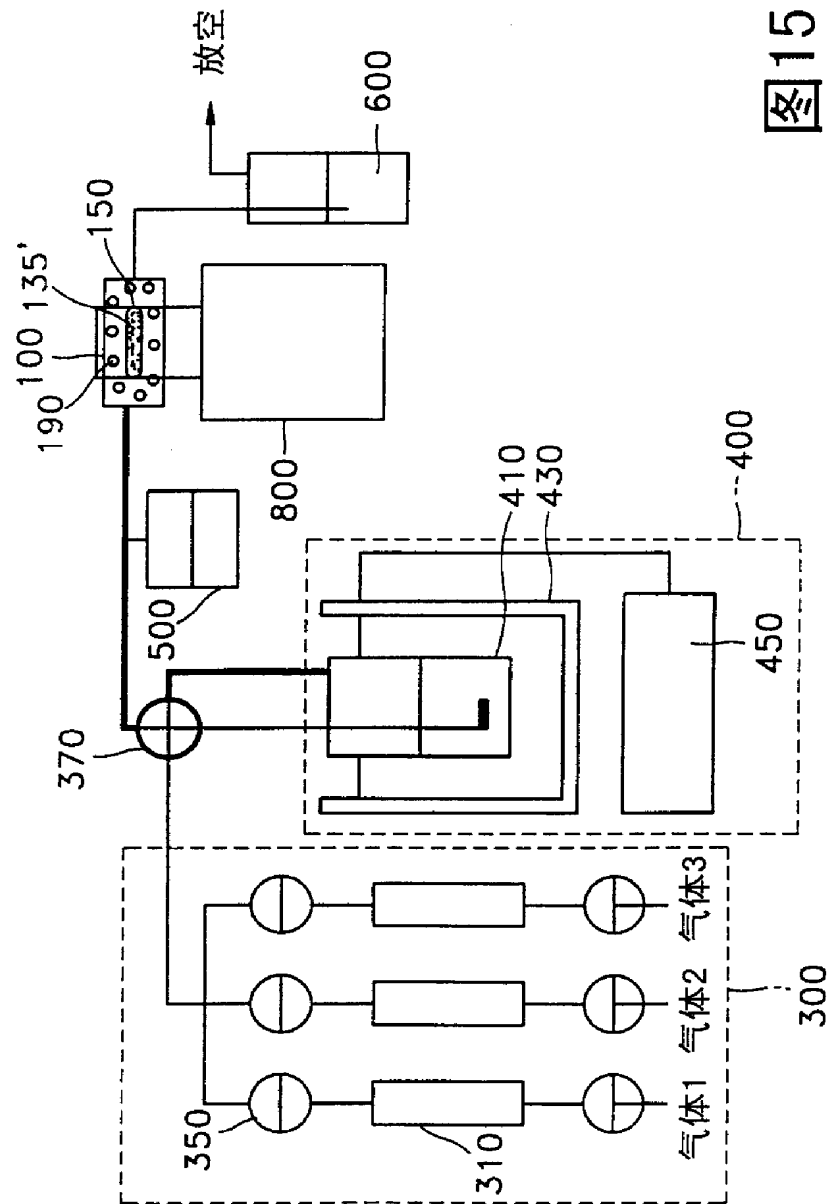


图15